



## PENINGKATAN EFISIENSI PERMEASI ETANOL MENGUNAKAN MEMBRAN POLI(VINIL ALKOHOL) TERMODIFIKASI

### *Improving Ethanol Permeation Efficiency Using Modified Poly(Vinyl Alcohol) Membrane*

Ulfa Andayani<sup>1,\*</sup>, Jumina<sup>2</sup>, Dwi Siswanta<sup>2</sup>, dan Diah Mardiana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya  
Malang, Jawa Timur, Indonesia

<sup>2</sup>Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada  
Yogyakarta, Indonesia

\* Untuk korespondensi: e-mail: [ulfaandayani@gmail.com](mailto:ulfaandayani@gmail.com)

Received: June 22, 2017

Accepted: December 06, 2017

Online Published: December 31, 2017

DOI: 10.20961/jkpk.v2i3.11874

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai permeasi etanol menggunakan membran paduan poli(vinil alkohol)-pektin yang terikat silang. Poli(vinil alkohol) atau PVA digunakan sebagai membran dasar, sedangkan biopolimer yang digunakan adalah pektin. Gluteraldehida (GA) ditambahkan sebagai agen pengikat silang. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan efisiensi permeasi etanol menggunakan membran PVA yang termodifikasi dengan pektin dan glutaraldehida dengan cara mencari komposisi optimum pada pembuatan membran paduan PVA-pektin-GA. Membran optimum dipilih berdasarkan membran dengan nilai fluks tertinggi. Penelitian ini mempunyai tahapan optimasi membran dengan mempelajari pengaruh konsentrasi PVA, penambahan GA dan penambahan pektin terhadap permeasi etanol. Optimasi membran dipelajari berdasarkan kecepatan permeasi (nilai fluks) dari sampel etanol saat melewati membran. Membran dengan nilai fluks tertinggi dipilih sebagai membran optimum. Hasil penelitian menghasilkan 2 kesimpulan: (1) Penambahan agen pengikat silang mengakibatkan nilai fluks menurun tetapi stabilitas membran meningkat. Nilai fluks tertinggi dihasilkan dari membran yang terikat silang dengan jumlah ikatan silang (n) sebesar 120; (2) Penambahan pektin mengakibatkan nilai fluks meningkat tetapi stabilitas membran menurun. Nilai fluks tertinggi dihasilkan dari membran paduan PVA-pektin-GA dengan komposisi optimum pada perbandingan mol PVA : pektin = (1:2).

**Kata kunci:** poli(vinil alkohol), pektin, glutaraldehida, etanol, permeasi

### ABSTRACT

This research is about using blended membrane poly(vinyl alcohol)-pectin that are crosslinked by glutaraldehyde for ethanol permeation. Poly(vinyl alcohol) or PVA is used as the base membrane, pectin as biopolymers and glutaraldehyde (GA) as a crosslinker agent. The objective of this study is improving the efficiency of ethanol permeation using blended PVA membrane with pectin and glutaraldehyde to determine the optimum composition of blended membrane PVA-pectin-GA. Membrane with optimum composition is selected based on the highest flux value. Membrane optimization was obtained by studying the effect of the PVA concentration, the addition of GA and pectin. Moreover, optimization was studied based on

membrane permeation rate (flux) of ethanol that passes through the membrane. Membranes with high flux value were selected as the optimum membrane. The results conclude: (1) Addition of glutaraldehyde decreased flux values but increased membrane stability. The highest flux value generated from the blended membrane that has cross-linker number (n) 120; (2) Addition of pectin increased flux value but decreased membrane stability. The highest flux value was obtained from blended membrane of PVA-pectin-GA with the optimum composition on mole ratio of PVA: pectin = (1: 2).

**Keywords:** *poly(vinyl alcohol), pectin, glutaraldehyde, ethanol, permeation*

## PENDAHULUAN

Indonesia sebagai negara agraris, memiliki limbah pertanian yang potensial untuk dikelola menjadi etanol, seperti molase, nira, jerami padi, jagung, dan kentang. Kandungan glukosa yang cukup tinggi dalam limbah pertanian dapat didegradasi menjadi etanol atau pelarut-pelarut organik lain. Proses pembuatan etanol dari limbah pertanian dilakukan dengan metode fermentasi. Metode fermentasi telah dikembangkan dalam dunia industri saat ini, karena kondisi operasi yang aman (suhu yang diperlukan adalah suhu ruangan), tidak memerlukan tekanan operasi yang tinggi (tekanan atmosfer) dan bahan baku yang berlimpah. Besarnya konsentrasi produk tergantung dari bahan nabati/pertanian, mikroorganisme dan metode fermentasi yang digunakan [1]. Fermentasi bahan nabati atau pertanian umumnya memiliki konsentrasi produk berkisar 5–10% (v/v), sedangkan fermentasi molase pada industri etanol dapat menghasilkan produk dengan konsentrasi 8–12%.

Metode fermentasi secara *batch* kurang efisien karena membutuhkan waktu operasi keseluruhan yang lama. Peningkatan efisiensi fermentasi dapat dilakukan antara lain: mengurangi pengaruh negatif dari

produk dengan cara pengurangan produk secara konstan selama proses fermentasi, sehingga fermentasi berjalan secara kontinyu [2].

Pada sistem kontinyu, pengaliran substrat dan pengambilan produk dilakukan secara terus menerus (kontinyu) setiap saat setelah diperoleh konsentrasi produk maksimal atau saat substrat pembatasnya telah mencapai konsentrasi yang hampir tetap atau setimbang [3].

Salah satu cara untuk mengambil produk secara kontinyu adalah dengan mengalirkan produk melalui suatu membran yang bersifat *permeable* terhadap produk yang akan dipisahkan dari sistem fermentasi tersebut.

Teknologi membran mempunyai kelebihan antara lain kemudahan pengoperasian, ramah lingkungan, ukuran alat yang relatif lebih kecil, memiliki karakteristik kemampuan pemisahan yang tinggi, dan hemat energi. Poli(vinil-alkohol) atau PVA merupakan salah satu polimer yang dapat digunakan sebagai membran untuk pemisahan atau pemurnian suatu pelarut organik. Karena sifat hidrofilik PVA yang tinggi, maka perlu dilakukan modifikasi PVA dengan cara melakukan ikat silang, sehingga menghasilkan membrane dengan derajat kristalinitas

tinggi dan daya pengembangan rendah [4]. Reagen yang digunakan sebagai pengikat silang dalam penelitian ini adalah glutaraldehida.

Metode lain yang telah dikembangkan untuk meningkatkan sifat karakteristik membran adalah metode *blending*. Pektin merupakan jenis polimer alam bersifat hidrofilik yang dapat ditambahkan dalam suatu polimer sintetis. Pektin merupakan polimer linier dari asam D-galakturonat dengan ikatan 1,4- $\alpha$ -glikosidik dan memiliki gugus karboksilat dengan berbagai derajat metilasi residu asam karboksilat. Pektin memiliki kemampuan yang baik untuk membentuk gel [5]. Keberadaan pektin dalam campuran membran ini diharapkan memperbanyak gugus fungsi karboksilat dan hidroksida, yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan sampel, sehingga kecepatan permeasi dapat ditingkatkan.

Berawal dari informasi tersebut maka timbul suatu gagasan untuk melakukan penelitian tentang permeasi etanol yang dapat digunakan sebagai alternatif energi terbarukan. Permeasi ABE hasil fermentasi secara kontinyu dipelajari menggunakan membran campuran PVA-biopolimer yang terikat silang. Biopolimer yang digunakan adalah pektin dengan pengikat silang glutaraldehida.

## METODE PENELITIAN

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas *pure analysis* produksi Merck (kecuali yang disebutkan khusus): etanol, NaOH, akuabides, pektin

BM : 20–80 kDa, poli vinil alkohol (PVA) BM : 15–22 kDa, glutaraldehida, dan kertas saring.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium, neraca analitik (RADWAG WAS 220/C/2), pengukur ketebalan membran merk Mitutoyo 7301, refraktometer merk A. Kruss Optronic 881286, dan satu set rangkaian alat transpor sampel berupa wadah untuk permeasi dan pengaduk magnet.

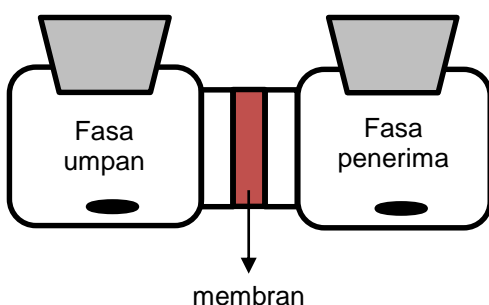
Peralatan permeasi yang digunakan adalah seperangkat sel permeasi dan pengaduk magnetik. Larutan sampel etanol 20% dimasukkan ke dalam fasa umpan, sedangkan pada fasa penerima diisi dengan akuabides. Permeasi dilakukan pada suhu kamar dengan pengadukan magnet. Pengadukan dilakukan hingga tercapai kesetimbangan konsentrasi sampel antara fasa umpan dan fasa penerima. Pemantauan jumlah sampel yang terpermeasi dilakukan dengan cara mengambil sampel pada masing-masing fasa dianalisis kadarnya menggunakan refraktometer.

Optimasi membran dipelajari berdasarkan nilai fluks dari masing-masing sampel selama melewati membran hingga tercapai kesetimbangan konsentrasi pada kedua fasa. Membran yang menghasilkan nilai fluks tertinggi dipilih sebagai membran optimum.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi optimum dipelajari untuk mendapatkan membran paduan yang mempunyai nilai fluks tertinggi untuk permeasi etanol. Tahapan ini meliputi:

pemilihan konsentrasi PVA, pemilihan jumlah monomer yang terikat silang (*number of crosslink/n*), pemilihan komposisi optimum membran paduan PVA-biopolimer (pektin/NaAlg)-agen pengikat silang, dan pengaruh ketebalan membran.



Gambar 1. Sel Permeasi

### 1. Konsentrasi PVA

Ketebalan membran merupakan karakteristik yang signifikan yang memberikan efek negatif terhadap nilai fluks, artinya bahwa nilai fluks akan berkurang sebagai fungsi dari semakin tebalnya membran [6]. Pemilihan konsentrasi PVA bertujuan mengetahui konsentrasi minimal PVA yang dapat membentuk membran dan mampu menghasilkan nilai fluks permeasi etanol tertinggi. Konsentrasi PVA yang dipelajari berkisar 2–5%. Nilai fluks hasil permeasi etanol pada berbagai konsentrasi PVA disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh konsentrasi PVA terhadap nilai fluks permeasi etanol

[PVA]	Fluks (L/m <sup>2</sup> .jam)
2	0,63
3	0,40
4	0,37
5	0,26

Semakin tinggi konsentrasi PVA akan menghasilkan membran yang semakin tebal,

sehingga jarak yang harus ditempuh oleh sampel untuk melewati membran menjadi lebih panjang, permeasi menjadi semakin lama, sehingga nilai fluks menjadi semakin rendah. Semakin besar konsentrasi PVA, semakin kecil nilai fluks permeal ABE yang dipelajari. Semakin tinggi konsentrasi PVA, maka membran yang terbentuk semakin tebal. Ketebalan membran berbanding lurus dengan jarak yang ditempuh oleh permeal untuk melewati membrane, sehingga nilai fluks menjadi semakin rendah. Nilai fluks tertinggi dihasilkan dari konsentrasi PVA 2% sebesar 0,63 (L/m<sup>2</sup>.jam).

### 2. Jumlah monomer yang terikat silang (*number of crosslinked*)

Sifat fisik dari membran dipengaruhi dari jumlah monomer yang terikat silang. Semakin sedikit jumlah monomer dalam setiap ikat silang, maka akan membuat membran lebih rigid sehingga sulit mengalami pengembangan. Komposisi PVA:agen pengikat silang (GA) yang tepat, dapat menghasilkan nilai fluks yang tinggi. Variasi penambahan GA pada kisaran n=60 hingga 120, dengan konsentrasi PVA yang digunakan adalah 2%.

Penambahan GA ke dalam larutan polimer, dapat menghasilkan dua model ikat silang yang berbeda. Pertama adalah ikat silang antara molekul polimer yang berbeda yang disebut silang antarmolekul. Model yang kedua adalah ikat silang internal dari molekul polimer tunggal, yang disebut ikatan silang intramolekul [7].

Nilai fluks hasil permeasi etanol menggunakan membran PVA yang terikat silang dengan GA pada beberapa macam n,

dapat dilihat pada Tabel 2. Nilai fluks tertinggi dihasilkan pada nilai  $n = 120$ . Nilai  $n$  optimum yang dihasilkan sesuai dengan teori yang dilantarkan oleh Gebben (1985) bahwa ikatan silang PVA yang terikat silang dengan GA adalah 100 unit struktural dari rantai polimer per ikatan silang. Kisaran 100 merupakan jumlah optimum untuk membran PVA agar tidak mengembang secara berlebihan, tapi juga tidak terlalu rigid.

Tabel 2. Pengaruh Penambahan GA pada Berbagai Harga  $n$  Terhadap Nilai Fluks Permeasi Etanol

Membran	$n$	Fluks ( $L/m^2 \cdot jam$ )
PVA + GA	~	0,452
	60	0,479
	90	0,565
	120	0,581
	150	0,613

### 3. Pemilihan komposisi optimum membran paduan PVA-pektin-GA

PVA merupakan polimer yang larut air dan mempunyai permeabilitas rendah dan mempunyai kemampuan penyerapan air yang tinggi. Karena PVA relatif mahal dan memiliki tingkat biodegradasi yang rendah [8], maka PVA dapat dikombinasikan dengan pati yang merupakan polimer murah dan bersifat *biodegradable*. Jenis pati yang ditambahkan dalam penelitian ini adalah pektin. PVA dapat berinteraksi kuat dengan pektin melalui kemampuannya dalam membentuk ikatan hidrogen pada tingkat molekular dengan PVA yang kaya akan gugus hidroksil [9]. Pengaruh penambahan pektin pada PVA dipelajari dengan bervariasi jumlah biopolimer yang ditambahkan (berdasarkan perbandingan mol),

dan penambahan agen pengikat silang pada  $n=120$ . Pengaruh penambahan biopolimer terhadap nilai fluks etanol disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Pengaruh Penambahan Pektin pada Membran PVA yang Terikat Silang Dengan GA Terhadap Nilai Fluks Permeasi Etanol

Membran	Perbandingan mol (PVA:Pektin)	Fluks ( $L/m^2 \cdot jam$ )
PVA- Pektin- GA	(1:0)	0,346
	(1:1)	0,495
	(1:2)	0,551
	(1:3)	0,411

Tabel 3 menjelaskan bahwa komposisi optimum membran dicapai pada perbandingan PVA:pektin = 1:1 dengan penambahan GA pada  $n=120$ . Penambahan pektin di atas kondisi optimum dapat menurunkan nilai fluks.

Pektin merupakan biopolimer golongan pati yang bersifat hidrofilik dan dapat dipakai sebagai membran karena sifatnya yang termoplastik [10]. Walaupun bukan termoplastik yang nyata, tapi pati dalam pelarut air serta adanya panas akan menyebabkan pati meleleh dan mencair, yang selanjutnya bisa dibuat membran. Namun karena membran pati sangat peka terhadap kelembaban dan sifat mekaniknya yang rendah, maka apabila perbandingan PVA:biopolimer lebih besar dari komposisi optimum, maka dapat mengakibatkan membran mengalami penggembungan, sehingga selektivitas menjadi turun.

Penambahan pektin selain bertujuan untuk memperbaiki sifat fisik membran juga mampu meningkatkan nilai fluks permeasi. Peningkatan nilai fluks tersebut disebabkan

bahwa pektin mempunyai gugus hidroksida (–OH) dan karboksilat (–COOH), dimana keberadaan kedua gugus tersebut mampu membentuk ikatan dengan molekul lain yang mempunyai gugus yang sejenis, seperti etanol. Ikatan yang terjadi berupa ikatan hidrogen yang relatif lemah. Pemutusan ikatan hidrogen dibantu oleh pengadukan yang dilakukan selama permeasi dan gaya dorong yang berupa perbedaan konsentrasi

## KESIMPULAN

Penambahan agen pengikat silang mengakibatkan nilai fluks menurun tetapi stabilitas membran meningkat. Nilai fluks tertinggi dihasilkan dari membran yang terikat silang dengan jumlah ikatan silang (n) sebesar 120;

Penambahan pektin mengakibatkan nilai fluks meningkat tetapi stabilitas membran menurun. Nilai fluks tertinggi dihasilkan dari membran paduan PVA-pektin-GA dengan komposisi optimum pada perbandingan mol PVA : pektin = (1:2).

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada semua kolega dan staf yang memberikan kontribusi pada penelitian ini baik yang bersal dari UB maupun UGM.

## DAFTAR RUJUKAN

- [1] Li, G. et al., "Time-dependence of Pervaporation Performance for The Separation of Ethanol/Water Mixtures through Poly(vinyl alcohol) Membrane", *J. Colloid Interface Sci.*, 306(2), 337–344, 2007.
- [2] Lewandowska, M. and Kujawski, W., "Ethanol Production from Lactose in a Fermentation / Pervaporation System", *J. Food Eng.*, 79(2), 430–437, 2007.
- [3] Rusmana, I., *Sistem Operasi Fermentasi*. Departemen Biologi, FMIPA IPB, Bogor, 2008.
- [4] Isiklan, N. and Sanli, O., "Separation Characteristics of Acetic Acid–Water Mixtures by Pervaporation using Poly(vinyl alcohol) Membranes Modified with Malic Acid", *Chem. Eng. Process*, 44(9), 1019–1027, 2005.
- [5] Mishra, R. K. et al., "Synthesis and Characterization of Pectin/ PVP Hydrogel Membranes for Drug Delivery System". *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, 9(2), 395–403, 2008.
- [6] Alkhudhiri, A. et al., "Membrane Distillation: A Comprehensive Review", *Desalination*, 287, 2–18, 2012.
- [7] Gebben, BY. et al., "Intramolecular Crosslinking of Poly(vinyl alcohol)", *Polymers*, 26, 1737–1740, 1985.
- [8] Chao, K. P. et al., "Estimation of Resistance of Starch/Polyvinyl Alcohol Blends to Permeation by Organic Solvents", *Carbohydr. Polym.*, 89(2), 432–437, 2012.
- [9] Yu, L. Yu. et al., "PVDF–TiO<sub>2</sub> Composite Hollow Fiber Ultrafiltration Membranes Prepared by TiO<sub>2</sub> Sol–Gel Method and Blending Method", *J. Appl. Polym. Sci.*, 113(3), 1763–1772, 2009.
- [10] Tang, X. and Alavi, S., "Recent Advances in Starch, Poly(vinyl alcohol) Based Polym Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability", *Carbohydr. Polym.*, 85(1), 7–16, 2011.